

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05212241
PUBLICATION DATE : 24-08-93

APPLICATION DATE : 04-02-92
APPLICATION NUMBER : 04018922

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : SHIDA MEGUMI;

INT.CL. : B01D 53/34

TITLE : MERCURY REMOVING AGENT AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide an agent having heat resistance in a waste gas and capable of removing mercury and mercury compds. with high efficiency.

CONSTITUTION: Water is added to an inorg. powder of silicon dioxide, titanium dioxide, activated clay, silica gel, molecular sieve, diatomaceous earth and a mixture of diatomaceous earth and and perlite, the mixture is agitated, and the agitated mixture is allowed to react with a soln. of a silane coupling agent in alcohol to obtain the agent for removing mercury in a waste combustion gas.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

I. PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-212241

(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.Cl.

B01D 53/34

(21)Application number : 04-018922

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 04.02.1992

(72)Inventor : SHIDA MEGUMI

(54) MERCURY REMOVING AGENT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an agent having heat resistance in a waste gas and capable of removing mercury and mercury compds. with high efficiency.

CONSTITUTION: Water is added to an inorg. powder of silicon dioxide, titanium dioxide, activated clay, silica gel, molecular sieve, diatomaceous earth and a mixture of diatomaceous earth and perlite, the mixture is agitated, and the agitated mixture is allowed to react with a soln. of a silane coupling agent in alcohol to obtain the agent for removing mercury in a waste combustion gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-212241

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl.⁴

B01D 53/34

識別記号

136 A 6953-4D

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-18922

(22)出願日 平成4年(1992)2月4日

(71)出願人 000006208

三菱重工株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 志田 恵

神奈川県横浜市中区錦町12番地 三菱重工

株式会社横浜研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 水銀除去剤及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 排ガス中の水銀及び水銀化合物の除去剤及びその製造方法に関する。

【構成】 比表面積に富む無機粉体、例えば二酸化珪素、二酸化チタン、活性白土、シリカゲル、モレキュラシープス及びケイソウ土並びにケイソウ土とパーライトの混合物、に水を加えて攪拌したものに、γ-メルカプト基を有するシランカップリング剤にアルコールを加えて溶解させたものを反応させてなる燃焼排ガス中の水銀除去剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積に富む無機粉体に末端にγ-メルカプト基を有するシランカップリング剤を反応させてなることを特徴とする燃焼排ガス中の水銀除去剤。

【請求項2】 比表面積に富むケイソウ土あるいはケイソウ土とパーライトの混合物に末端にγ-メルカプト基を有するシランカップリング剤を反応させてなることを特徴とする燃焼排ガス中の水銀除去剤。

【請求項3】 比表面積に富む無機粉体を水に加えて攪拌したものに、γ-メルカプト基を有するシランカップリング剤に、アルコールを加えて攪拌溶解させたものを反応させることを特徴とする燃焼排ガス中の水銀除去剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は都市ごみ焼却炉、産業廃棄物焼却炉、し尿下水汚泥焼却炉及びその他の燃焼装置よりの排ガス中の水銀（水銀及び水銀化合物）の除去剤及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃焼排ガス中の水銀及び水銀化合物の除去剤（以下、単に水銀除去剤という）としては従来より湿式除去剤と乾式除去剤とがあり、これらの概要を以下に説明する。

【0003】（1）湿式除去剤：この除去剤は過マンガン酸カリ-硫酸混液、次亜塩素酸-食塩溶液、チオ尿素、硫化ソーダ、チオ硫酸ソーダなどを水溶液にしたものであり、気液接触によりガス中の水銀を液側へ移行させるものである。

【0004】（2）乾式除去剤：この除去剤は活性炭、無機系担体に硫黄または硫黄化合物、水銀とアマルガムを生成する金属またはその金属のハロゲン化合物などを担持したものであり、これらの除去剤と水銀含有ガスを接触させて水銀を捕捉・除去するものである。これらの除去剤は通常固定層または移動層式の反応器内に収められて使用される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来の湿式除去剤では水銀を含有する排水の処理が必要となる問題点があった。

【0006】 また、従来の乾式除去剤として下記に示すような問題点があった。

（1）従来の乾式除去剤の多くは耐熱性に劣り、120℃以上では失活あるいは分解してしまい、230～1500℃の温度域での耐久性を必要とする各種焼却炉の水銀除去剤としては使用困難であった。

【0007】（2）従来の耐熱性に富む乾式除去剤の水銀除去率は一般に30%以下と極めて低く実用上問題があった。

【0008】（3）性能面から、除去剤とガスの接触面

積を大きくとる必要があるため、従来の乾式除去剤を用いる乾式除去法では必然的に装置が大型化する。

【0009】（4）反応器出口の水銀濃度が許容値以上になる前に除去剤を交換する操作とそのための設備が必要となる。

【0010】（5）除去剤の成分は大部分が担体成分であり、これを再生しないで用いる場合には経済的に不利であるし、再生する場合にも水銀を脱着して回収する設備が必要となる。

【0011】 本発明は上記技術水準に鑑み、従来の湿式・乾式除去剤におけるような不具合のない排ガス中の水銀及び水銀化合物の乾式・半乾式除去剤及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明は

（1）比表面積に富む無機粉体に末端にγ-メルカプト基を有するシランカップリング剤を反応させてなることを特徴とする燃焼排ガス中の水銀除去剤。

【0013】（2）比表面積に富むケイソウ土あるいはケイソウ土とパーライトの混合物に末端にγ-メルカプト基を有するシランカップリング剤を反応させてなることを特徴とする燃焼排ガス中の水銀除去剤。

【0014】（3）比表面積に富む無機粉体を水に加えて攪拌したものに、γ-メルカプト基を有するシランカップリング剤に、アルコールを加えて攪拌溶解させたものを反応させることを特徴とする燃焼排ガス中の水銀除去剤の製造方法。である。

【0015】 本発明において使用される比表面積に富む無機粉体としては、二酸化珪素、二酸化チタン、活性白土、シリカゲル、モレキュラシーブ及びケイソウ土並びにケイソウ土とパーライトとの混合物があげられる。特にケイソウ土とパーライトとの混合物を使用する場合は重量比でケイソウ土：パーライト＝10/0：7/3であるのが好ましい。

【0016】 γ-メルカプト基を有するシランカップリング剤としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン又はγ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランがあげられる。

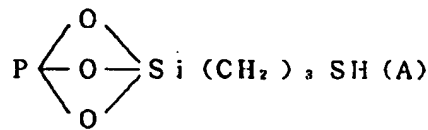
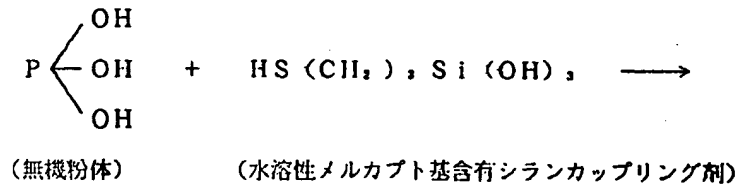
【0017】 γ-メルカプト基を有するシランカップリング剤は無機粉体に対して0.1～5重量%、特に、0.1～1重量%、の範囲で反応させることが好ましい。また無機粉体に対してγ-メルカプト基を含有するシランカップリング剤を反応させるに当っては、該シランカップリング剤を加水分解してシラノール化し、無機粉体表面に存在する水酸基と縮合反応させてシロキサン結合を形成させることが好ましく、シラノール化するに際してはγ-メルカプト基を含有するシランカップリング剤をアルコール中に攪拌溶解させるのが好ましい。

【0018】 本発明の乾式水銀除去剤を製造するに際しては、比表面積に富む無機粉体を水に分散させ、これに

γ-メルカプト基を有するシランカップリング剤にアルコールを加えて攪拌溶解させてシラノール化したものを添加し攪拌反応後、乾燥粉碎することによって得られ、前記方法で乾燥粉碎を行なわぬことによりスラリ状の水銀除去剤（半乾式水銀除去剤）を得ることができる。

【0019】

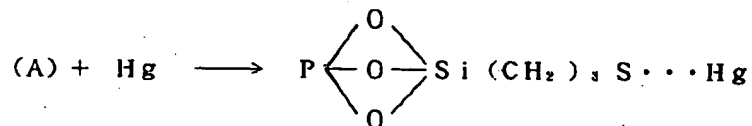
【作用】



(水銀除去剤)

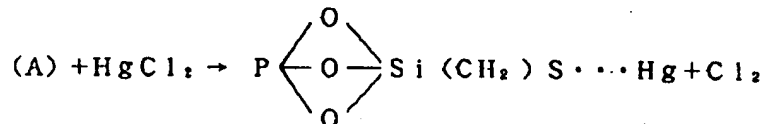
【0020】 (2) 上記水銀除去剤 (A) による水銀の除去

【化2】



【0021】 (3) 上記水銀除去剤 A による水銀化合物 (例えば HgCl_2) の除去

【化3】



【0022】無機粉体 (P) と排ガス中の水銀及び水銀化合物との反応は固気反応 (固体: 乾燥粉体でもスラリでも水銀除去剤として作用するものは固体、気相: 水銀及び水銀化合物) であるので、反応を促進させるためには比表面積の大きい無機粉体を用いる必要があり、又一般に比表面積の大きい無機粉体は表面水酸基も多い。更に、無機粉体は一般に耐熱性に富み、150~230℃の温度域では安定であるので、本発明においては担体として無機粉体を使用したものである。

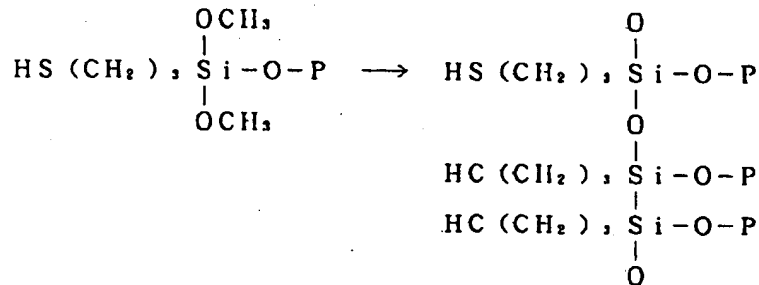
(1) 無機粉体と水溶性γ-メルカプト基含有シランカップリング剤との反応

一般に無機粉体 (P) の表面には活性な水酸基が多数存在し、この活性な表面活性水酸基と水溶性γ-メルカプト基含有シランカップリング剤との間で縮合反応が生じ、無機粉体表面にシランが導入される。

【化1】

【0023】水銀は硫黄化合物と反応し易く、特にメルカプト基 (-SH基) は水銀吸着剤として秀れている。シランカップリング剤はその内に耐熱性に富む Si 基を有し、かつシランを加水分解してシラノール化 (-Si-OH) すると、無機粉体表面の水酸基と縮合反応を起こしてシロキサン結合 (-O-Si-O-) を形成するため、化学的及び熱的に安定となり耐熱性が向上する。

【化4】



【0024】従って、水溶性のγ-メルカプト基含有シランカップリング剤を無機粉体と反応させた水銀除去剤は耐熱性及び水銀除去性能に優れる。

【0025】前述したように、水溶性のγ-メルカプト基含有シランカップリング剤は無機粉体に対して0.1～5重量%、好ましくは0.1～1重量%添加反応させられるが、添加量が少ないとシランが無機粉体に十分導入されないために水銀及び水銀化合物の除去性能に劣り、一方添加量が多すぎると経済的に不利なほか担体である無機粉体を被毒して固気反応を阻害するため、逆に水銀及び水銀化合物の除去性能が低下する。

【0026】

【実施例】

（例1）先ず、本発明の水銀除去剤の製法の一実施例を説明する。

【0027】（水銀除去剤の製造例）エチルアルコール50mlに、シラン液20gを加え攪拌混合してA液を調製し、水1リットルにpHが4になるように攪拌しながら酢酸を加えてB液を調製する。このB液にA液を少量ずつ加えてシランをシラノールにする。この際、最初は液が白濁するが15～30分攪拌すると液は透明とな

る。この液をC液という。

【0028】一方、無機粉体1kgを水4リットルに加え、攪拌してD液を調製し、このD液を攪拌しながら、上記C液を少量ずつ加え、必要に応じて反応促進剤としてN-プロピルアミン液を10ml加えて攪拌する。

【0029】室温で1時間攪拌した後、攪拌を止めることによって半乾式法で使用するスラリー状水銀除去剤が得られる。

【0030】また、上記方法で得られたスラリー状水銀除去剤を静置して上澄み液を捨て、沈殿をろ過し、その沈殿を少量のエタノールで洗浄した後、風乾し、乾燥物を粉砕することによって乾式法で使用する粉末状水銀除去剤が得られる。

【0031】（水銀除去試験）表2に示す条件で、表1に示す無機粉体とγ-メルカプト基を有するシランカップリング剤の組合せの水銀除去剤を内径40mm、長さ750mmの石英反応管内に10g充填し、模擬ごみ焼却炉排ガスを流した結果を、併せて表1に示す。この結果、最高72%の水銀除去率が得られた。

【表1】

表 1

試験 No.	無機粉体	無機粉体 重量部	カップリ ング剤	カップリ ング剤 重量部	水銀除去率 (%)
1	二酸化珪素	100	①注)	1	72
2	活性白土	"	"	"	67
3	シリカゲル	"	"	"	60
4	二酸化チタン	"	"	"	70
5	モレキュラシーブ	"	"	"	69
6	二酸化珪素	"	"	5	66
7	"	"	②注)	1	63
8	活性白土	"	"	"	58

注) ①はγ-メルカプトプロピルトリヒドロキシシラン、

②はγ-メルカプトプロピルメチルジヒドロキシシラン

【表2】

表 2

炉内温度	200℃
ガスの線速度	1.0m/min.
Hg濃度	0.5mg/Nm ³
HCl濃度	850ppm
SO _x 濃度	150ppm
O ₂ 濃度	10%
水分濃度	26%
除去剤充填量	10g
通気時間	2時間

【0032】(例2) 例1と同様な方法で、無機粉としてケイソウ土またはケイソウ土とパーライトの混合物を使用し、γ-メルカプト基を有するシランカップリング剤としてγ-メルカプトプロピルトリヒドロキシシランを使用し、前者100重量部に対し後者1重量部の割合で表3の水銀除去剤を製造した。

【0033】これらの水銀除去剤を例1の表2と同じ条件で石英反応管に充填して水銀除去効果を試験し、その結果を表3に併せて示す。この場合、最高の水銀除去率は85%であった。

【表3】

表 3

試 験 No.	ケイソウ土 (重量部)	パーライト (重量部)	水銀除去率 (%)
9	10	0	70
10	9	1	85
11	8	2	80
12	7	3	74
13	6	4	62
14	5	5	63

【0034】以上、乾式法についての例をあげて説明したが、本発明の水銀除去剤をスラリー状として半乾式法で使用しても、ほぼ同等の効果が得られた。

【0035】

【発明の効果】本発明によって、乾式、半乾式法で優れた性能のある水銀除去剤及びその製造方法が提供される。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.